

УДК 661.431 (088.8)

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ АММОНИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ И
СТОЧНЫХ ВОД ГИПОХЛОРИТНЫМИ ПУЛЬПАМИ,
ОБРАЗУЮЩИМИСЯ ПРИ ОЧИСТКЕ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ
ХЛОРА ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ

Кудрявский Ю.П.

*ООО Научно-производственная экологическая фирма
«ЭКО-технология», Березниковский филиал Пермского
государственного технического университета,
Березники, Пермский край*

Подробная информация об авторах размещена на сайте
«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

Приведены результаты исследований процессов взаимодействия растворов хлорида аммония с растворами гипохлорита натрия и гипохлоритной пульпы, образующейся при очистке отходящих газов от хлора (Cl_2) известковым молоком. Установлено, что в реальных производственных условиях при проведении опытных и промышленных испытаниях вследствие неудовлетворительной гомогенизации растворов (пульп) процесс сопровождается выделением в газовую фазу Cl_2 , ClO_2 и NCl_3 и может приводить к образованию взрывоопасных газовых смесей. Показали пути предотвращения этого негативного явления.

Сбросные растворы и сточные воды ряда химических и химико-металлургических производств содержат до 50-100 г/дм³ аммонийных солей: NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др. Одним из типичных примеров таких стоков являются маточные растворы и промывы, образующиеся при гидролизе хлоридов и оксихлоридов цветных и редких металлов: VOCl_3 , NbOCl_3 , TaCl_5 , TiCl_4 и др. с последующим получением оксигидратов и оксидов этих металлов. Как правило эти растворы, согласно принятой технологии не обезвреживаются и без какой-либо предварительной обработки сбрасываются в цеховую канализацию, объединяются с общезаводскими сточными водами и затем, после некоторого разбавления этими стоками попадают в открытые водоемы хозяйственного и рыбохозяйственного назначения, в частности Камско-Волжский водный бассейн, что наносит непоправимый ущерб природной среде, т.к. концентрация ионов аммония в сбрасываемых стоках превышает ПДК в сотни и тысячи раз.

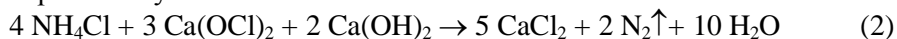
Анализ книжной, журнальной и патентной литературы свидетельствует о том, что за последние 30-50 лет разработано, испытано и освоено на промышленных предприятиях целый ряд принципиально различающихся между собой методов и технологических схем обезвреживания аммоний-содержащих растворов и сточных вод, основанных на процессах сорбции и ионного обмена, биохимической очистки, аэрирования и т.п. [1]. Эти способы обычно используются для обезвреживания стоков со сравнительно небольшим (до 0,1-1 г/дм³) содержанием аммонийного азота. Для более концентрированных (по NH_4^+) растворов наибольшее распространение получила технология, заключающаяся в обработке аммоний-содержащих растворов известковым молоком, нагревании полученной пульпы; отгонке аммиака (NH_3), его последующей конденсации и утилизации получаемой аммиачной воды в основных технологических циклах. Данная технология, являющаяся составной частью промышленного производства соды, к сожалению не нашла

практического применения для решения задач локального обезвреживания аммоний-содержащих сточных вод.

Проведенные нами исследования показали, что для этих целей могут быть использованы методы, основанные на хи-

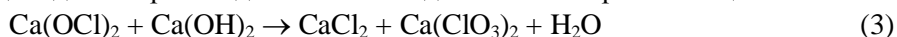


Практическая реализация этого способа может быть осуществлена либо при введении аммоний-содержащих сточных вод под слой гипохлоритной пульпы – от-



либо путем введения аммоний-содержащих стоков в поглотительную жидкость – известковое молоко, циркулирующее в системе: орошаемый скруббер – циркуляционные баки (А.с. СССР № 1323394). Опытные испытания [2] показали, что в обоих случаях происходит практически полное обезвреживание отходов от ионов аммония: после вышеуказанной обработки ионы аммония не были обнаружены (остаточная концентрация ионов $\text{NH}_4^+ < 1$ мг/л).

Достоинством этого метода является также то, что отходы одного производства



В случае обработки гипохлоритной пульпы аммоний-содержащими растворами и/или сточными водами в оптимальных условиях проведение процесса, разложение гипохлорита кальция (реакция 2) протекает без предварительного нагревания, всего за 3-5 минут. В производственных условиях время разложения гипохлорита кальция будет определяться временем за- качки аммоний-содержащих стоков в бак для разложения гипохлоритной пульпы. Степень разложения гипохлорита кальция при этом достигает 95-98%. [2].

Для доразложения оставшегося количества гипохлорита кальция (1-5 г/дм³) может быть использована хорошо освоенная за многие годы операция обработки гипохлорита кальция серу-



В этих условиях обеспечивается 99-100% степень очистки растворов и сточных вод от ионов аммония и 95-98% степень разложения гипохлорита кальция и/или натрия.

мических реакций окисления-восстановления, в частности на реакции, протекающей при взаимодействии ионов аммония с солями хлорноватистой кислоты в щелочной среде:

ходов производства, образующихся при очистке отходящих газов от хлора известковым молоком (А.с. СССР № 998326).

используются для обезвреживания отходов другого производства. При этом значительно интенсифицируется процесс разложения и обезвреживания гипохлоритной пульпы от активного хлора. Согласно принятой в настоящее время технологии разложения гипохлорита кальция ведут путем обработки гипохлоритной пульпы (так называемого “отработанного” известкового молока) острым паром при 80-90⁰С в течение

6-10 часов и сопровождается образованием из гипохлорита кальция другого токсичного соединения – хлората кальция.

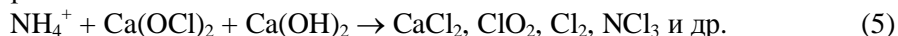
содержащими соединениями: сульфидом, и/или гидросульфидом, и/или сульфитом, и/или тиосульфатом натрия, и/или отходами производства, содержащими эти соединения (А.с. СССР № 1023101).

Многочисленные опыты по взаимному обезвреживанию растворов, содержащих 50-100 г/дм³ NH_4Cl и гипохлоритной пульпы, содержащей 50-100 г/дм³ $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и 5-20 г/дм³ CaO , а также щелочных растворов гипохлорита натрия (50-100 г/дм³ NaClO и 5-40 г/дм³ NaOH) показали что оптимальными условиями окисления ионов NH_4^+ солями хлорноватистой кислоты является мольное соотношение между реагентами: $\text{NH}_4^+:\text{ClO}^-:\text{OH}^- = 2:3:2$, т.е. отвечающее уравнениям реакций (1), (2) и (4).

Однако испытания, проведенные с использованием производственного технологического оборудования (баков для “термического” разложения гипохлоритных пульп), установленных в цехе пылегазоулавливания Березниковского титано-

магниевого комбината показали, что оптимальное мольное соотношение между реагирующими соединениями $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Ca}(\text{OCl})_2:\text{Ca}(\text{OH})_2 = 4:3:2$ является условием необходимым, но еще далеко недостаточным для эффективного и безопасного протекания процесса. При проведении промышленных испытаний [4] было установлено, что после подачи под слой гипохлоритной пульпы ($40\text{--}80 \text{ г/дм}^3 \text{ Ca}(\text{OCl})_2$ и $10\text{--}20 \text{ г/дм}^3 \text{ Ca}$) маточных растворов производства метаванадата аммония с концентрацией $40\text{--}60 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$ в количестве $30\text{--}70\%$ от стехиометрически - необходимого по уравнениям реакций (1) и (2), в баках для разложения наблюдаются «хлопки» («микровзрывы»), сопровождающиеся выделением в газовую фазу через верхние люки баков хлор-содержащих газов. Химическим анализом газовой фазы в верхней части баков для разложения, было обнаружено наличие в воздушно-газовой смеси хлора (Cl_2), диоксида хлора (ClO_2) и нитрозилхлорида (NCl_3).

Выделение ClO_2 и NCl_3 при взаимодействии ионов NH_4^+ с гипохлоритной пульпы явилось причиной образования в свободной зоне бака взрывоопасных смесей и, как следствие, приводило к «хлопкам» и газовым выбросам.



Кроме того, наличие у бака для разложения гипохлоритной пульпы плоской крышки способствовало тому, что в «пазухах» - в верхней свободной зоне бака происходило скапливание диоксида хлора и образование взрывоопасной газовой смеси. Это и приводило, в конечном итоге, к «хлопкам» и «микровзрывам».

Учитывая изложенное, и исходя из необходимости соблюдения условий охраны труда и техники безопасности, промышленные испытания на производственном технологическом оборудовании были временно прекращены, а лабораторные исследования продолжены.

Для выяснения особенностей процессов, протекающих при взаимодействии ионов аммония с солями хлорноватистой кислоты ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$, NaClO) выполнена се-

Следует при этом особо отметить, что при проведении лабораторных исследований ни в одном из более 500 опытов, выделение Cl_2 и ClO_2 в газовую фазу и подобных хлопков не наблюдалось.

Сказанное, по-видимому, объясняется тем, что в лабораторных опытах обеспечивалось диспергирование растворов NH_4Cl и интенсивное перемешивание жидкой фазы сжатым воздухом в нижней зоне лабораторного реактора, большое разбавление газовой фазы в верхней зоне реактора, а также постоянное удаление («отсос») воздушно-газовой смеси и предотвращение, тем самым, образования взрывоопасных газовых смесей.

В производственных условиях при проведении промышленных испытаний все эти условия не были выполнены: ввод растворов хлорида аммония под слой гипохлоритной пульпы осуществлялся через резиновые шланги диаметром $25\text{--}50 \text{ мм}$, что приводило к тому, что в месте контакта струи раствора NH_4Cl создавался избыток ионов NH_4^+ по отношению к ClO^- и OH^- , что в конечном итоге повлекло за собой протекание побочных химических реакций:

Результаты некоторых опытов, в которых были воспроизведены и смоделированы условия, возникающие при проведении промышленных испытаний, в частности, наличие локального избытка ионов NH_4^+ по отношению к ClO^- и OH^- (см. уравнения реакций (1), (2) и (4).

Результаты некоторых опытов из этой серии приведены в таблице 1.

Полученные данные убедительно свидетельствуют о том, что взаимодействие ионов NH_4^+ с гипохлоритными пульпами и растворами не ограничивается протеканием реакций (1, 2 и 4), а может сопровождаться целым рядом параллельных, побочных и сопутствующих химических реакций, которые могут существенно осложнить процессы взаимного обезвреживания отходов производства.

Таблица 1. Результаты опытов по окислению ионов NH_4^+ при взаимодействии NH_4Cl с гипохлоритной пульпой и растворами NaClO

Исходные концентрации, г/дм³:
30-50 NH_4Cl ; 15-80 NaClO ; 20-80 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$.
 NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{varia}$

№ п/п	Окислитель	Соотношения				Степень окисления/разложения%		Выделилось в газовую фазу мг/г Cl в ClO^-		
		$\text{NH}_4^+/\text{OCl}^-$		OH^-/OCl^-		NH_4^+	ClO^-	Cl_2	ClO_2	NCl_3
		$\frac{z-u}{z-u}$	% от стех.	$\frac{z-u}{z-u}$	% от стех.					
1	$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	0,35	52,5	0,73	109,4	100,0	28,1	0,3	0,5	0,0
2	$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	0,70	105,0	1,12	167,9	100,0	96,4	0,6	0,6	10,0
3	NaClO	0,36	54,0	1,39	208,5	100,0	81,5	0,5	0,7	2,1
4	NaClO	0,20	30,1	1,39	208,5	100,0	29,6	20,0	0,4	-
5	$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	0,93	139,1	0,92	137,3	47,4	97,9	13,2	0,4	250,0
6	$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	1,40	209,9	0,18	27,0	80,7	81,9	72,4	1,3	80,0
7	$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	0,65	97,5	0,07	10,5	100,0	86,8	53,1	1,1	50,0
8	NaClO	0,60	89,4	0,63	93,7	88,9	92,1	40,8	0,4	118,3

Совокупность полученных экспериментальных данных позволила сформулировать основные рекомендации по реализации технологии обезвреживания аммоний-содержащих растворов и сточных вод солями хлорноватистой кислоты – гипохлоритной пульпой и/или щелочными растворами гипохлорита натрия:

- во-первых, обязательным условием осуществления процесса является наличие в системе небольшого (5-10%) избытка щелочи (CaO или NaOH) и недостатка (5-10%) ионов NH_4^+ по сравнению со стехиометрически необходимым по реакциям (1), (2) и (4);

- во-вторых, диспергирование раствора хлорида аммония, подаваемого на обезвреживание в нижнюю зону баков (реакторов) для разложения гипохлоритных растворов. Это диспергирование может быть осуществлено, в частности, сжатым воздухом.

- в-третьих, для предотвращения накопления диоксида хлора в верхней зоне (в «пазухах») баков для разложения гипохлоритной пульпы и образования взрывоопасных газовых смесей, необходимо снабдить эти баки эллиптической крышкой, организовать подачу в свободную зону бака сжатого воздуха и непрерывно удалять газоздушную смесь в систему сантехнического отсоса цеха.

Выполнение этих простых и, вместе с тем, крайне необходимых с точки зрения техники безопасности условий, в принципе не требует значительных дополнительных капитальных затрат, связанных с реконструкцией действующего оборудования установок, участков и отделений, а в конечном итоге дает возможность весьма эффективно и успешно осуществлять взаимное обезвреживание токсичных отходов производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Харлампович Г.Д., Кудряшова Р.И. Безотходные технологические процессы в химической промышленности. М.: Химия, 1978 – 280 с.
2. Кудрявский Ю.П., Юков А.Г., Василенко Л.В. Опытно-промышленные испытания технологии взаимного обезвреживания жидких хлоридных отходов. // Цветная металлургия, 1984, № 9. с. 55-57.
3. Белкин А.В., Яковлева С.А., Кудрявский Ю.П. Технология разложения пульпы гипохлорита кальция отходами производства красителей, содержащих тиосульфат натрия. // Цветная металлургия, 2000, № 1. с. 16-18.
4. Кудрявский Ю.П. Обезвреживание аммоний-содержащих отходов. // Цветная металлургия, 1997, № 8-9. с. 46-48.

CHEMICAL PROCESS FEATURES OF THE NEUTRALIZATION OF AMMONIUM-COMPRISING SOLUTIONS AND SEWAGE BY HYPOCHLORITE PULPS FORMED AT THE EFFLUENT GASES CLEANING BY LIMY MILK FROM CHLORINE

Kudryavsky Yu.P.

Scientific-Research Production Firm «ECO-technology»,

Berezniki branch of Perm state technical university

The findings of investigation of interaction processes between chloride ammonium solutions, hypochlorite sodium solutions and hypochlorite pulps formed at the effluent gases cleaning by limy milk from chlorine are resulted. It is ascertained, that during experimental-industrial tests in real conditions owing to unsatisfactory homogenization of solutions (pulps) the interaction process is accompanied by gasiform Cl_2 , ClO_2 , NCl_3 and can form an explosive gas mixture. The methods of prevention of this negative phenomenon are described in this article.